

# Verwendung von APTMS-HMDSO-Gemischen in PECVD-Prozessen

*H. Schneider, S. Hartwig, K. Dilger, C. Schütz (Volkswagen AG)*

*Institut für Füge- und Schweißtechnik*

*hartwig.schneider@tu-braunschweig.de*

---

## **Abstract**

Vorder- und Rückseite von Floatglasscheiben verfügen herstellungsbedingt über unterschiedliche Oberflächeneigenschaften, die Einfluss auf die generelle Beschichtbarkeit oder Benetzbarkeit u.a. mit Lacken, Kleb- und Kunststoffen haben. In der Serienfertigung lässt sich sicheres, seitenunabhängiges Kleben und Lackieren mittels einer PECVD-Beschichtung (plasma-enhanced chemical vapor deposition) ohne optische Beeinträchtigung des Flachglaserzeugnisses durchführen. Die Kombination von Plasmareinigung bzw. -aktivierung und Plasmapolymerisation erlaubt außerdem eine gute Reproduzierbarkeit.

Problematisch sind bei PECVD-Vorgängen, an denen Aminosilane teilnehmen, die chemischen Reaktionen des Präkursors vor dem Ablauf des gewünschten Plasmapolymerisationsprozesses. Hieraus kann ein Verstopfen des Schlauchsystems mit Ausfall der Plasmapolymerisationsanlage resultieren. Beheben lässt sich dieses Problem durch Mischen des reaktiven Aminosilans mit vergleichsweise reaktionsträgen siloxanen Substanzen.

Der betrachtete Haftvermittler war 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), der als Gemisch mit verschiedenen Anteilen des weniger reaktiven Hexamethyldisiloxans (HMDSO) dem Plasmapolymerisationsprozess zugeführt wurde. Es folgte die Charakterisierung und der Vergleich der erzeugten PECVD-Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften und der erzielten mechanischen Festigkeit erzeugter Fügeverbindungen mit einem polyurethanen Klebstoff.

---

## **1 Einführung**

Bei der Herstellung von Flachglaserzeugnissen wird die flüssige Glasschmelze bei 1100°C auf ein flüssiges Zinnbad gegossen. Die im Vergleich zur Zinnschmelze geringere Dichte verleiht der Glasschmelze den nötigen Auftrieb und führt zur Ausbildung

einer glatten planparallelen Glasschicht auf dem Zinnbad. [1, 2] Während der langsamen Abkühlung auf eine Temperatur von 600°C, die in einem beheizten Ofen unter Schutzgasatmosphäre erfolgt [1], wird Zinn in Form von  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  auf der Badseite in die Glasmatrix aufgenommen. Dies wirkt der Abgabe von Natrium-, Kalium- und Kalzium-Ionen entgegen. Infolgedessen neigt die Zinnseite zur Bildung von Korrosionsschichten, die das Haftvermögen von organischen Materialien auf der Glasoberfläche beeinträchtigen. Im Gegensatz dazu erfährt die gegenüberliegende Feuerseite eine Kieselsäureanreicherung und weist günstigere Hafteigenschaften auf [3]. Bemerkbar macht sich dieses unterschiedliche Haftvermögen vor allem beim Lackieren, Kleben oder dem Anspritzen mit schmelzflüssigem Kunststoff.

Für eine Verbesserung der Hafteigenschaften auf Glasoberflächen können aminosilane Haftvermittler wie APTMS genutzt werden. Diese Haftvermittler reagieren mit der Oberfläche des Glassubstrates unter Bildung fester Polymerschichten ab, wobei stabile chemische Si-O-Bindungen zwischen Substrat und Silangruppe gebildet werden. Die anschließend aufgetragene organische Komponente reagiert mit der Aminogruppe des Haftvermittlers. Dieser kann dabei entweder aus einer flüssigen Lösung oder aus der Dampfphase in Form einer PECVD-Beschichtung z.B. in Kombination mit einer vorausgehenden Plasmaaktivierung aufgebracht werden.

APTMS-HMDSO-Gemische sind im Vergleich zu unverdünntem APTMS preiswerter und leichter verarbeitbar. Auch ist das Schlauchsystem der Plasmapolymisationsanlage wegen ihrer geringeren chemischen Reaktivität einer verminderten Verstopfungsgefahr ausgesetzt. Die begrenzte Anzahl von Aminogruppen der Gemische lässt allerdings auf eine niedrigere Belegungsdichte der Substratoberfläche und damit auf eine schwächere Anbindung schließen. Die Siedepunkte von HMDSO (100°C) [4] und APTMS (210°C) [5] ergeben weiterhin im Vergleich zu anderen Haftvermittlern niedrigere Verdampfungstemperaturen und ermöglichen so einen weniger energieintensiven Beschichtungsvorgang. HMDSO macht die Mischung darüber hinaus preiswerter und belegt gleichmäßig die Glasoberfläche, während APTMS die haftvermittelnde Komponente des Gemischs ist.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden APTMS-HMDSO-Gemische erzeugt und sowohl Stabilität wie Beschichtungsverhalten in PECVD-Prozess sowie in wässriger Lösung auf Feuer- und Zinnseite von Floatglas verglichen.

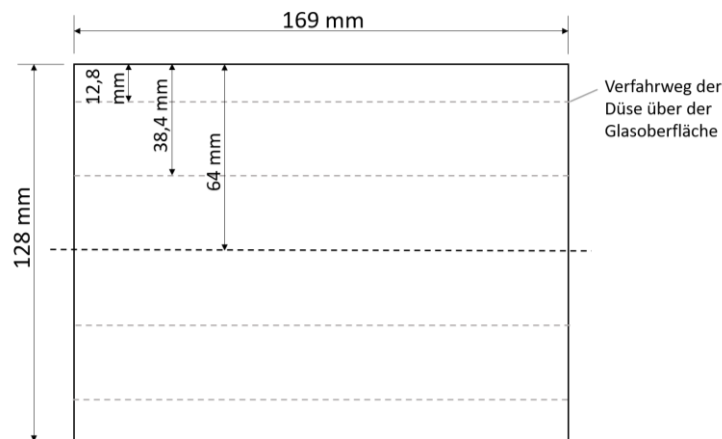
## 2 Experimentelles

### 2.1 Substrat

Das untersuchte Glassubstrat bestand aus Kalk-Natron-Glasplatten (169 mm x 128 mm) mit einer Dicke von 1,11 mm. Die Unterscheidung von Zinn- und Luftseite erfolgte mithilfe eines handelsüblichen Sn-Detektors (UVC-Strahlung). Das Substrat wurde unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang mit Aceton gereinigt. Eine Plasmavorbehandlung fand nicht statt. Der Zinngehalt auf der Badseite lag laut XPS-Analysen bei 0,8 At%.

### 2.2 Beschichtung

Untersucht wurden APTMS-HMDSO-Mischungen mit APTMS-Gehalten von 0%, 20%, 40%, 60%, 80% und 100%. In einem atmosphärischen Prozess erfolgte die Plasmabeschichtung mit einem PAD1-Plasmajet-Laborsystem der Fa. Plasmatreteat. Als Ionisations- und Trägergas diente gereinigte Druckluft (3 bar). Zur Verringerung der vorzeitigen Zersetzung der Präkursormischung im Plasma wurde eine Spannung von 260 V und eine PCT (plasma cycle time) von 60% eingestellt. Der Abstand zwischen Plasmajet und Glasoberfläche betrug 18 mm und die Vorschubgeschwindigkeit des Lineartisches 50 mm/s. Bei dem gewählten Düsendurchmesser von 4 mm wurde die Glasplatte entlang von 5 Bahnen in Längsrichtung mit einem Bahnabstand von 25,6 mm und einem Randabstand von 12,8 mm beschichtet (siehe *Abb. 1*). Es wurde ein Volumenstrom von 19,63 ml/h an der Schlauchpumpe des Laborsystems eingestellt.



*Abb. 1: PECVD-Beschichtung des Kalk Natron Glassubstrats*

Bei den Referenzproben handelte es sich um Proben, die mit einer wässrigen Lösung bestehend aus 1% Silan und 1% H<sub>2</sub>O in Isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) beschichtet wurden. Die

Anpassung des pH-Werts auf pH 6 wurde durch Hinzufügen von Essigsäure vorgenommen. Nach dem Auftrag der wässrigen Referenzlösung fand bei 80°C eine 5-minütige Trocknung der Proben statt.

### 2.3 *Kontaktwinkelmessung*

Bestimmt wurde die Oberflächenenergie durch eine Messung des Kontaktwinkels gemäß DIN 55660 2 und DIN EN 828 [6, 7]. Das verwendete Gerät war ein Kontaktwinkelmessgerät vom Typ SCA20 des Herstellers dataphysics. Als Prüfflüssigkeiten dienten deionisiertes Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan. Die Energiewerte wurden von Ström et al. [6, 7] zugrunde gelegt. Die Berechnung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie wurde gemäß dem Owens Wendt Kabel Raeble Verfahren (OWRK) vorgenommen. Unmittelbar nach dem Trocknen fanden die Messungen statt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, dass es sich bei der Bestimmung der Oberflächenenergie mithilfe des Kontaktwinkels um eine Methode handelt, die mehr qualitative Tendenzen (z.B. nachgelagerte Reaktionen und Gleichmäßigkeit der Benetzbarkeit) aufzeigt als die Angabe absoluter Energiewerte. Für die Interpretation der Ergebnisse wurde eine geringe, zu vernachlässigende mittlere Oberflächenrauigkeit von 1 bis 2 nm auf der Badseite und 4 bis 10 nm auf der Feuerseite nach Stiell angenommen und mit dem Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel nach Palzer verglichen[9] [10].

### 2.4 *Raupenschälprüfung*

Die Raupenschälprüfung erfolgte in Anlehnung an DIN 54457 [8]. Hierfür wurden nach der Beschichtung 6 Rundraupen mit einem Durchmesser von 8 mm des Klebstoffs Sikaflex 271 in Querrichtung gelegt. Die Proben härteten sodann über eine Woche bei Raumklima (20°C, 50% rel. Luftfeuchte) aus, bevor die Prüfung vorgenommen wurde.

## 3 **Ergebnisse und Diskussion**

*Abbildung 2* zeigt die Oberflächenenergien der wässrigen Referenzproben. Es sind insbesondere die geringeren polaren Anteile der Oberflächenenergie auf der Zinnseite des Glases erkennbar. Für die Mischverhältnisse von 0%, 20%, 40%, 60% und 80% von APTMS und HMDSO lässt sich dieser Zusammenhang für die entsprechenden PECVD-Beschichtungen unterstellen (siehe *Abb. 3*). Weiterhin ist im Falle der Plasmapeschichtungen auch die Streuung der Werte auf der Zinnseite gegenüber der Luftseite tendenziell höher. Bei einer Auswertung gemäß OWRK können Abweichungen

eines Oberflächenenergieanteils zu Lasten des jeweils anderen auftreten und Kontaktwinkelmessungen in diesem Fall nur begrenzte Aussagen zur Oberflächenenergie erlauben. Die stärkere Streuung der Energiewerte auf der Zinnseite beschreibt den ungleichmäßigen Oberflächenzustand dieser Glasseite, der durch örtlich veränderliche Einlagerung von Zinnatomen geprägt ist. Diese größere Streuung liegt sowohl bei den Vergleichsproben als auch im unbeschichteten Zustand vor.

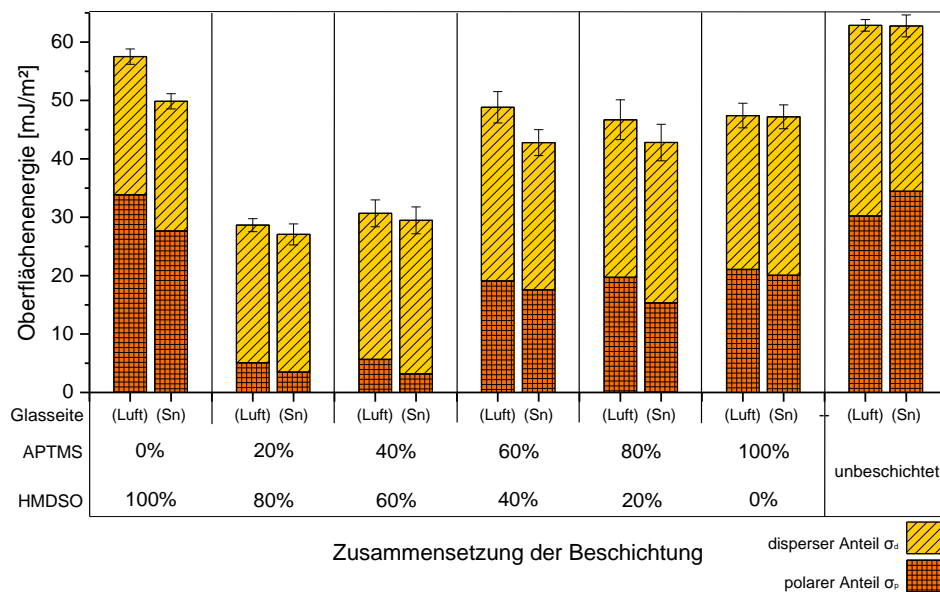


Abb. 2: Oberflächenenergie wässrig aufgetragener APTMS-HMDSO-Referenzschichten sowie einer unbeschichteten Probe

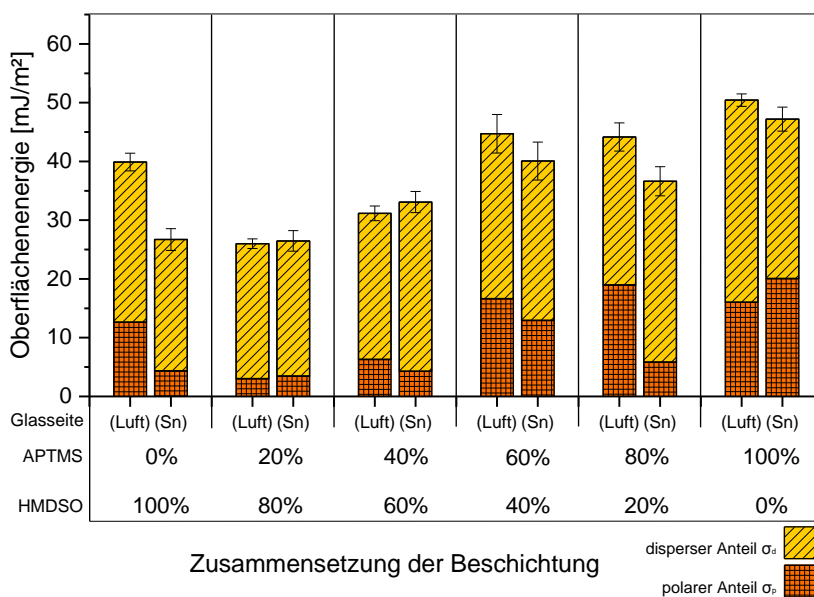


Abb. 3: Oberflächenenergie aufgetragener APTMS-HMDSO-PECVD-Schichten

Die durchgeführten Raupenschältests ergaben bei unbeschichteten und reinen HMDSO-Beschichtungen sowohl bei der wässrigen Referenz als auch bei PECVD-beschichteten Proben rein adhäsives Versagen. Während sich bei den wässrigen Referenzproben ab einem Volumenanteil von 20% APTMS ein kohäsives Versagensbild der Klebschicht einstellte, lagen bei den PECVD-Proben auf der Feuerseite Mischbrüche mit einem Flächenanteil von ca. 25% adhäsivem Versagen überwiegend in den Bahnzwischenbereichen vor, während auf der Zinnseite etwa 75% der Bruchfläche durch adhäsives Versagen geprägt war. Für dieses Erscheinungsbild ist die Düsenform verantwortlich, die einen konzentrierten Haftvermittlerauftrag entlang der abgefahrenen Bahn und eine geringe Abscheidung in den Bahnzwischenbereichen bedingt, was sich in einem überwiegend adhäsiven Versagen der Klebung in den düsenfernen Bereichen äußert. Ab einem Volumengehalt von 40% APTMS der Präkursormischung versagten die Klebstoffraupen auf der Feuerseite bereits rein kohäsiv, während auf der Zinnseite noch etwa 10% adhäsives Versagen auftrat. Klebstoffraupen von PECVD-Proben, die mit Präkursorlösungen mit einem APTMS-Gehalt von mehr als 60% hergestellt wurden, versagten rein kohäsiv. Ab APTMS-Gehalten von mehr als 80% zeigt sich eine optische Beeinträchtigung aufgrund milchig-trüber Ablagerungen an der Glasoberfläche. Dieses Erscheinungsbild wird durch die vorzeitige Reaktion von APTMS im atmosphärischen Luftplasma hervorgerufen. Aus diesem Grund sind Präkursor-Gemische mit APTMS-Anteilen von etwa 60% für die PECVD-Beschichtung von Floatglas, die seitenunabhängiges Fügen ermöglicht, als optimal anzusehen.

Aufgrund ihrer universellen Einsetzbarkeit werden die vergleichsweise kostengünstigen und umweltschonenden PECVD-Prozesse in der modernen Fertigungskette von Fahrzeugen im Gegensatz zu einem wässrigen Haftvermittlerauftrag angestrebt. Daher erscheint eine Untersuchung zu den Ursachen der vergleichsweise schlechteren Klebstoffhaftung auf den erzeugten PECVD-Schichten sinnvoll.

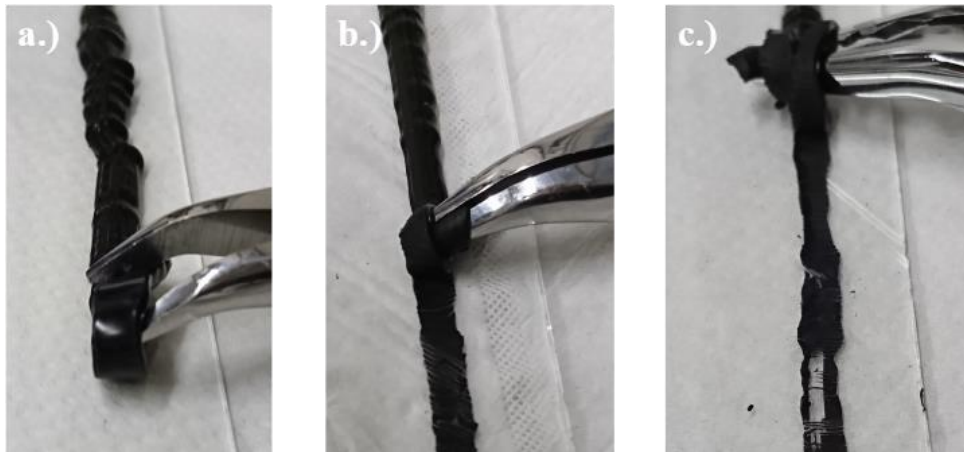


Abb. 4: Raupenschälprüfung an PECVD-beschichteten Proben mit: a.) adhäsivem Versagen (100% HMDSO, Feuerseite), b.) rein kohäsivem Versagensbild (40% APTMS, 60% HMDSO, Feuerseite) und c.) kohäsivem Versagen in düsennahen Bereichen und ca. 10% adhäsivem (40% APTMS, 60% HMDSO, Zinnseite)

#### 4 Ausblick

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung wurden vor dem Hintergrund einer vernachlässigbaren Oberflächenrauigkeit interpretiert. Eine Messung der Oberflächenrauigkeit beider Glasoberflächen im AFM ist jedoch nachzuholen.

In weiterführenden Untersuchungen ist das Alterungsverhalten der Haftvermittlerschicht an Raumluft und von geklebten Fügeteilen im Klimawechseltest zu charakterisieren. Weiterhin kann eine XPS-Analyse Aufschluss über die thermische und oxidative Zersetzung des Präkursors im atmosphärischen Luftplasma geben und helfen das schlechtere Haftvermögen des PU-Klebstoffs auf PECVD-Schichten im Vergleich zu wässrigen Referenzbeschichtungen zu erklären. Für eine quantitative Einschätzung der Verbindungsfestigkeit wäre zudem eine weiterführende mechanische Charakterisierung notwendig.

#### Literatur

- [1] Petzold, A.; Marusch, H.; Schramm, B.: Der Baustoff Glas – Grundlagen – Eigenschaften – Erzeugnisse – Glasbauelemente – Anwendungen. 3. Aufl., 1990, S. 71, Schorndorf: Verlag Karl Hofmann.
- [2] Moro et al.: Baukonstruktion – vom Prinzip zum Detail. Band 1 Grundlagen. 2009 Berlin Heidelberg: Springer, 2009. – ISBN 978-3-540-27917-4.

- [3] Schaeffer, H. A.: Veränderung der Glasoberfläche während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses. Veränderung und Veredelung von Glasoberflächen, Hüt-  
tentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie, Frankfurt, 1989.
- [4] N.N.: GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Ge-  
setzlichen Unfallversicherung, abgerufen am 25.09.2018.
- [5] N.N.: Datenblatt SiSiB PC1110 SILANE – Gamma-Aminopropyltrimethoxy-  
silane, abgerufen am 20.09.2018.
- [6] Norm DIN 55660 2: Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestim-  
mung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des  
Kontaktwinkels. Ausg. 12.2011. Berlin: Beuth Verlag.
- [7] Norm DIN EN 828: Klebstoffe – Benetzbarkeit – Bestimmung durch Messung des  
Kontaktwinkels und der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen; Deutsche  
Fassung EN 828:2013. Ausg. 4.2013, Berlin: Beuth Verlag.
- [8] Norm DIN 54457: Strukturklebstoffe – Prüfung von Klebverbindungen – Raupen-  
schälprüfung. Ausg. 9.2014. Berlin: Beuth Verlag.
- [9] Stiell, W.: Haftverhalten von Dichtstoffen auf beschichtetem und unbeschichtetem  
Glas, IFT Rosenheim, 2002
- [10] Palzer et al.: Chemie Ingenieur Technik – Der Einfluss der Rauigkeit einer Fest-  
stoffoberfläche auf den Kontaktwinkel, Wiley-VCH Weinheim 08-2001, S.  
1032-1038



**Autorenanschrift**

Hartwig Schneider

Technische Universität Braunschweig

Institut für Füge- und Schweißtechnik

Langer Kamp 8

38106 Braunschweig

Telefon: 0531-391-65021

Telefax: 0531-391-95599

E-Mail: [hartwig.schneider@tu-braunschweig.de](mailto:hartwig.schneider@tu-braunschweig.de)